

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-230602

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/083			
	9/087			
	15/20	1 0 2		
		8305-2H	G 0 3 G	9/ 08
				1 0 1
				3 2 1
			審査請求	未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-15424

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月 2 日

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号

(72)発明者 内山 正喜

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キャノ
ン株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

(54)【発明の名称】 磁性トナー及び画像形成方法

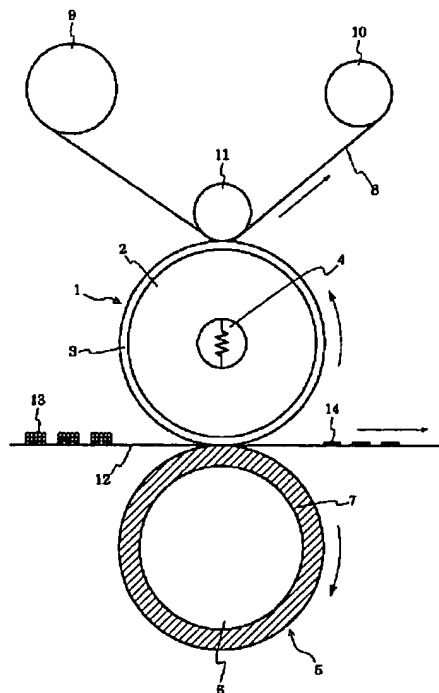
(57)【要約】

【目的】本発明の目的は、複写画像に汚れの発生しにくい磁性トナー及び該磁性トナーを使用した画像形成方法を提供することにある。

【構成】 本発明は、少なくとも結着樹脂及び磁性粉を含有する磁性トナーから形成された高さ h_1 のトナー像を表面に有する記録材を、少なくとも熱ローラーと加圧ローラーとから構成される加熱加圧定着手段を通過させ、高さ h_2 の定着トナー像を形成する画像形成方法であり、定着前のトナー像の高さ h_1 と定着後のトナー像の高さ h_2 とが下記条件

$$2 \leq h_1 / h_2 \leq 10$$

を満足するようにトナー像を定着することを特徴とする画像形成方法に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂及び磁性粉を含有する磁性トナーにおいて、少なくとも熱ローラーと加圧ローラーとから構成される定着装置を通ず前の記録体上のトナー像の高さ h_1 と、該定着装置を通過後の記録体上のトナー像の高さ h_2 が、

$$2 \leq h_1 / h_2 \leq 10$$

の条件を満たすことを特徴とする磁性トナー。

【請求項2】 結着樹脂が、ゲルパーミエーションクロマトグラムにおける分子量分布において分子量30,000~1,000,000の領域に極小点を持ち、分子量分布を該極小点で2分割した時に、低分子量側の結着樹脂成分(A)の重量平均分子量が5,000~20,000であり、高分子量側の結着樹脂成分(B)の重量平均分子量が500,000~5,000,000であり、結着樹脂成分(A)と(B)との割合が15:1~7:3である請求項1の磁性トナー。

【請求項3】 少なくとも結着樹脂及び磁性粉を含有する磁性トナーから形成された高さ h_1 のトナー像を表面に有する記録材を、少なくとも熱ローラーと加圧ローラーとから構成される加熱加圧定着手段を通過させ、高さ h_2 の定着トナー像を形成する画像形成方法であり、定着前のトナー像の高さ h_1 と定着後のトナー像の高さ h_2 とが下記条件

$$2 \leq h_1 / h_2 \leq 10$$

を満足するようにトナー像を定着することを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 結着樹脂が、ゲルパーミエーションクロマトグラムにおける分子量分布において分子量30,000~1,000,000の領域に極小点を持ち、分子量分布を該極小点で2分割した時に、低分子量側の結着樹脂成分(A)の重量平均分子量が5,000~20,000であり、高分子量側の結着樹脂成分(B)の重量平均分子量が500,000~5,000,000であり、結着樹脂成分(A)と(B)との割合が15:1~7:3である請求項3の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真法、磁気記録法等に用いる磁性トナー及び加熱加圧定着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法においては、アモルファス・シリコン、セレン、有機光導電体等の光導電体の性質を利用して、静電潜像を形成する。例えば光導電体層上に一様に電荷を付与し、画像露光を施して静電潜像を形成し、ついで前記静電潜像を荷電性のトナー粉末で現像し、更に記録体上に転写し、定着する。

【0003】このうち、定着工程では、近年、複写機の効率化、省エネルギー化、及び小型高速高性能化に伴い熱効率の高いヒートロール型の定着方法が大勢を占める

にいたっている。この方法は、熱源を内蔵した回転可能な熱ローラーと、この熱ローラーと圧接しながら同一方向に回転する加圧ローラーとにより構成された接触加熱定着方式である。

【0004】ヒートロール定着方法はこのように種々の点で好ましいものであるが、この方法においては、記録体上のトナー像と定着用熱ローラーとが直接接触するために、トナーが熱ローラー表面上に付着し、後続のトナー像を担持した記録体に再付着して定着画像が汚れる、すなわちオフセット現象、という問題点がある。従来、この熱ローラーに付着したトナーを取り除くために、クリーニングウェーブ、クリーニングブレード、クリーニングローラー等のクリーニング部材でクリーニングして除去することが行われている。

【0005】更に、ヒートロール定着方法に好ましいトナーも提案されている。例えば、特公昭51-23354号公報には、架橋剤と分子量調整剤を加え、架橋したビニル系重合体からなるトナーが提案され、特公昭55-6805号公報には、 α 、 β -不飽和エチレン系単量体を構成単位とした重量平均分子量と数平均分子量との比が3.5~4.0となるように分子量分布を調整したトナーが提案され、更に、ガラス転移点(Tg.)、分子量、及びゲルコンテンツ等を特定したトナーが提案されている。また、特開昭58-16250号公報等には低分子量ポリオレフィン等のワックス類を添加して熱ローラーでのオフセット現象を軽減する方法が提案されている。

【0006】しかし、これらの方法を単独で用いても改善すべき点がいくつかあり、これら方法の中から幾つかを組み合わせ、実用上問題のないレベルに到達しているのが現状である。

【0007】一方、画像面を汚すという問題としては、次のようなケースもクローズアップされて来ている。すなわち、近年、環境問題に対する意識の高揚に従い、複写機で記録媒体として使用する紙の使用量の削減が求められ、紙の使用量を減らす方法として、紙の表と裏とに複写画像を形成する両面コピーの必要性が高まっている。しかし、両面コピーでは、一面目のコピーを終了した画像を中間トレイに多数枚収納し、二面目をコピーするため上記中間トレイから逐次一枚ずつ給紙する時に、給紙系のローラー等により紙同士が強く擦り合わされ、既に形成されている一面目の画像が対向し背面となる二面目に付着し、二面目の画像面を汚す等の両面コピー特有な問題点がある。

【0008】特開昭62-85259号公報にこのような問題を解決する方法が提案されているが、これは特にこのような問題を起こし易いポリエステルトナーの改良を計ったものであり、いまだ改良すべき点を有している。

【0009】特に、磁性トナーでは、トナー中に磁性体

をおよそ30wt%以上含有させる必要があり、トナー中の無機物質の量が多く、定着後も紙上の画像表面の摩擦係数が高めとなり、上述のような紙間での画像汚れを引き起こし易い。また、磁性トナーを用いた現像方法では、磁場中で行われる現像において、磁性トナーが連なった状態で挙動して感光体上の潜像にうずたかく現像され、次の転写工程でそのうずたかい状態を保持したまま記録紙上に転写される。更に、磁性トナーでオフセット対策を施すと、熔融粘度が高いために、定着時のトナー粒子の変形が起こりずらくなり、記録紙上にうずたかく転写されたトナー像は定着されてもほぼその高さのままであり、記録紙上に盛り上がった状態のトナー像は両面コピー時の紙間で激しく擦り合わされ画像汚れを引き起こし易い。

【0010】また、高速複写機では、定着時の熱ローラーの加熱用に使用できる電力量が、低速機に比べてより少なく、定着性が不十分となり易いので、これら種々の画像汚れが目立つようになる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高速複写機においても複写画像に汚れを発生しない磁性トナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0012】本発明の目的は、両面コピー時の二面目の画像に汚れを生じない磁性トナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0013】本発明の更なる目的は、定着時のオフセット現像による画像汚れの発生のない磁性トナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも結着樹脂及び磁性粉を含有する磁性トナーにおいて、少なくとも熱ローラーと加圧ローラーとから構成される定着装置を通す前の記録体上のトナー像の高さ h_1 と、該定着装置を通過後の記録体上のトナー像の高さ h_2 が、

$$2 \leq h_1 / h_2 \leq 10$$

の条件を満たすことを特徴とする磁性トナーに関する。

【0015】さらに、本発明は、少なくとも結着樹脂及び磁性粉を含有する磁性トナーから形成された高さ h_1 のトナー像を表面に有する記録材を、少なくとも熱ローラーと加圧ローラーとから構成される加熱加圧定着手段を通過させ、高さ h_2 の定着トナー像を形成する画像形成方法であり、定着前のトナー像の高さ h_1 と定着後のトナー像の高さ h_2 とが下記条件

$$2 \leq h_1 / h_2 \leq 10$$

を満足するようにトナー像を定着することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0016】特に、該結着樹脂が、ゲルパーミエーションクロマトグラムにおける分子量分布において分子量30,000~1,000,000の領域に極小点を持

ち、分子量分布を該極小点で2分割した時に、低分子量側の結着樹脂成分(A)の重量平均分子量が5,000~20,000であり、高分子量側の結着樹脂成分(B)の重量平均分子量が500,000~5,000,000であり、結着樹脂成分(A)と(B)との割合が15:1~7:3である結着樹脂を用いることにより一層効果的に達成される。

【0017】熱ローラー定着時に、磁性トナー像の高さが低くなるので、両面コピー時の紙間の摩擦力が小さく押えられ両面コピー時でも汚れを発生ずらくなる。特に、未定着時の磁性トナー像の高さ h_1 が、熱ローラー定着装置で定着した後の高さ h_2 との比が3から10の範囲にあると、定着後の磁性トナーが他の紙と擦り合っても削り取りにくい高さまで変形でき、更に定着後の磁性トナー像表面も定着時に変形により平滑な表面状態に変化し、一層、両面コピー時の画像汚れを防止する効果が高まる。

【0018】 h_1 / h_2 が2未満になると、定着後の画像の高さが高すぎて両面コピー時に画像汚れを生じやすく、 h_1 / h_2 が10を越えると、定着時の熔融粘度が低過ぎてオフセットを発生し易くなり、好ましくない。

【0019】このような熱ローラー定着時の磁性トナーの画像の高さの変化は、以下のような結着樹脂を使用した場合に得られる。

【0020】結着樹脂としては、定着後のトナー像表面の摩擦係数の低いスチレン系樹脂が好ましい。更に、スチレン系樹脂のうちでも、分子量分布において30,000~1,000,000の領域に極小点を有し、スチレン系樹脂の分子量分布を上記極小点にて2分割した場合に、重量平均分子量が5,000~20,000の低分子量側の結着樹脂成分(A)と、重量平均分子量が500,000~5,000,000の高分子量側の結着樹脂成分(B)とからなり、結着樹脂成分(A)と(B)とを15:1~7:3の割合で含有するスチレン系樹脂がより好ましい。

【0021】ここで、低分子量側の結着樹脂成分(A)の重量平均分子量が5,000未満になると、結着樹脂の機械的強度が低下し、帯電特性が劣るようになり、複写時の耐久性に問題を生じやすく、一方、重量平均分子量が20,000を越えると、定着時の熔融粘度が高めとなり、 h_1 / h_2 の変化率が2未満となり、更にトナー製造時の粉碎工程での粉碎性を悪化し好ましくない。一方、高分子量側の結着樹脂成分(B)の重量平均分子量が500,000未満になると、定着時の熔融粘度が低めとなり、熱ローラーの温度が温度調整の振れで著しく高温になった場合に、オフセットを生じ易く、一方、重量平均分子量が5,000,000を越えると、製造時、粉碎工程での生産性が低下し好ましくない。

【0022】上記のような2種の結着樹脂成分(A)及び(B)が分子量分布で、30,000~1,000,

000の領域に極小点を有するようにすると、低分子量樹脂成分(A)が定着時に高分子量成分(B)に影響を受けずに短時間で低溶融粘度化でき、記録紙が定着装置を通過する瞬間の間に、磁性トナー像の高さを h_1/h_2 の割合が2以上に変化させることが可能になる。更に、極小点の高さが、低分子量のピーク高さと比較して10%以下にすると、特に優れた結果が得られる。

【0023】ここでいうスチレン系樹脂とは、スチレンモノマーを主体とし、他のビニル系モノマーとを共重合させたもので、ビニル系モノマーとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシルのようなアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルのようなメタクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などのカルボキシル基を有する化合物やその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン不飽和モノオレフィン類などがあり、これらの中から単独で、或は混合物として適時選択し、スチレン系樹脂を得ることができる。

【0024】また、本発明のスチレン系樹脂には必要に応じて架橋剤を使用してもよい。架橋剤としては、芳香族ジビニル化合物(例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなど)；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類(例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジオアクリレートなど)；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類(例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレートなど)等が挙げられる。これらの架橋剤のうちで、芳香族ジビニル化合物(特にジビニルベンゼン)及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が本発明で好ましく用いられる。これら架橋剤の添加量としては、0.001~1.0wt%が好ましく用いられる。

【0025】本発明のスチレン系樹脂の合成方法の例としては、従来から知られている種々の2ピークタイプ結着樹脂の合成方法が使用できる。その中でも各々の樹脂成分を単独で合成し、溶液状態で両者を混合する方法が好ましい。この方法はそれぞれの樹脂成分を単独で重合するので、各々の成分の分子量調整が行い易く、目標とする分子量分布のスチレン系樹脂を的確に調製できる。更に、溶液中で混合するので、それぞれの樹脂成分を均一に混ぜ合わせることができ、熱的、機械的に優れた特性の結着樹脂が得られる。

【0026】更に、本発明の磁性トナーに含まれる磁性粉としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトのような酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄などの磁性粉がある。これらの磁性粉は、平均粒径が0.1~

0.5 μ m(より好ましくは、0.1~0.3 μ m)であるのが好ましく、磁性トナー中に30~70wt%含有させると、現像特性等で優れた性能が得られる。

【0027】本発明の磁性トナーには、荷電制御剤を添加して用いるのが好ましい。本発明に用いられる荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン及びその変性物、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン系化合物、サルチル酸系化合物の金属錯体、或はモノアゾ染料化合物の金属錯体等が好ましく用いられる。

【0028】また、本発明の磁性トナーには、クリーニング特性や定着時のオフセット性を改良するため、低分子量ポリオレフィンに代表されるワックス類を添加しても良い。このようなワックス類としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ブチレン-プロピレン共重合体、サゾールワックス等があり、磁性トナー中に0.5~5wt%添加するのが好ましく、添加方法としては、前記結着樹脂を溶液中で加熱しながら混ぜ合わせる時に混合するのが好ましい。このようなワックス類を添加すると、結着樹脂溶液からの脱溶媒時にワックス類が内部滑剤として働き高分子鎖の切断を防ぎ、目的とする高分子量成分を含有させることが容易になる。

【0029】また、本発明の磁性トナーには、必要に応じて添加剤を混合しても良い。この様な添加剤としては、テフロン微粒子、ポリフッ化ビニリデン微粒子、チタン酸ストロンチウム微粒子、疎水性コロイダルシリカ微粒子等が挙げられる。

【0030】次に、本発明で用いられる加熱加圧定着に使用される熱ローラーとしては、従来から用いられているものが使用できる。例えば、芯金としてアルミニウムや鉄を用いてローラーを作成し、その表面を離型性に優れたフッ素系樹脂で被覆したものが好ましい。また、加圧ローラーには、外層にシリコーンゴムやスポンジ層を有するローラー、或はこれらの外層を更にフッ素系樹脂で処理したローラー等が好ましく用いられる。

【0031】熱ローラーと加圧ローラーとは、総圧で50Kg以上の加重で圧接させられるのが好ましく、更に70Kg以上だと、よりよい結果が得られる。

【0032】本発明で用いる加熱加圧定着装置にはクリーニング部材を取りつけても構わない。クリーニング部材としては、クリーニングウェブが好ましく、クリーニングウェブとしては、耐熱性の布なら何でも構わないが、高温でウェブにテンションを掛けながらウェブを送るので、高テンションに耐えられるナイロン、テトロン、ポリイミド、ポリアミド等耐熱性繊維の不織布が好ましい。このような不織布に本発明の範囲のシリコーンオイルを含浸し使用するのが良い。好ましいシリコーンオイル含浸量としては、クリーニングウェブ1m²当り5~40gのシリコーンオイルを含浸させるのが好ましい(より好ましくは、10~30g/m²)。シリコーン

ンオイル量が 5 g/m^2 未満だと、熱ローラーの離型性の維持と両面コピー時のトナー像への滑性の付与が不十分となりやすく好ましくなく、シリコンオイル量が 40 g/m^2 を越えると、クリーニングウェブから熱ローラーへのシリコンオイルの移行量が過多となりやすく、記録紙にオイル染み等の画像欠陥を生ずるようになる。

【0033】

【実施例】本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0034】〔実施例1〕スチレン-ブチルアクリレート共重合体（モノマー重量比；80：20、重量平均分子量（ M_w ）=11000）85重量部とスチレン-ブチルアクリレート-モノブチルマレート共重合体（モノマー比；63.5：28.5：8、 M_w 960000）15重量部とを加熱キシレン中で熔融混合し、更に、キシレン樹脂溶液中に低分子量ポリプロピレン4重量部を添加し溶解混合した。得られた溶液からキシレンを減圧しながら脱溶媒し、スチレン系樹脂を得た。

【0035】上記のスチレン系樹脂…100重量部

マグネタイト…80重量部

モノアゾ染料の金属錯体…2重量部

上記材料を予備混合した後、 120°C に設定した2軸型熔融混練押出機で混練し、得られた混練物を冷却後、粗粉碎した。この粗粉碎物をジェット気流式微粉碎機で微粉碎した後、コラング効果を利用した多分割分級機にて、 $4\sim 12.7\mu\text{m}$ の粒径の粒子を選択的に集め、重量平均粒径が $8.4\mu\text{m}$ の磁性粒子が得られた。

【0036】上記磁性粒子に疎水性コロイダルシリカを0.6wt%添加して、磁性トナーを得た。

【0037】THFを溶媒としたGPCを用いて上記磁性トナーの分子量分布を測定した。測定は以下のように行った。

【0038】 40°C のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度で溶媒としてTHF（テトラヒドロフラン）を毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約 $100\mu\text{l}$ 注入して測定した。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の関係から算出した。検量線用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製、或は昭和電工社製の分子量が $10^2\sim 10^7$ 程度のもを用い、少なくとも10点程度の試料を用いるのである。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を使用した。なお、カラムは、昭和電工社製のShodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせ

を用いた。測定用試料は、樹脂成分の試料濃度が 5 mg/ml となるように、磁性トナーをTHF中に入れ、6時間放置して後十分に振とうしTHFと良く混ぜ、更に24時間放置し、その後、ポアサイズ $0.45\sim 0.5\mu\text{m}$ のサンプル処理フィルターを通過させて調整する。

【0039】このようにして測定した分子量分布において、極小点はおおよそ50,000にあり、極小点以下の樹脂成分の M_w は10,500であり、極小点以上の成分の M_w は850,000であり、両者の面積比は8.7：1.3であった。また、極小点の高さは低分子量成分のピーク高さの3%以下であった。

【0040】図1は本発明に用いられる定着装置の断面図である。図中1は矢印方向に回転し得る熱ローラーで、2は中空なアルミニウム芯金であり、3は上記中空な芯金の外周の $70\mu\text{m}$ の厚さのPFAフッ素樹脂からなる被覆層である。4は加熱用の熱源で、例えば850ワットのハロゲンランプが内蔵されている。5は矢印方向に回転し得る加圧ローラーで、6は中空な鉄心であり、7は中空な鉄心の外周の5mm厚の最外層に $30\mu\text{m}$ のPFAチューブを有するシリコンゴム層であって、加圧及び熱ローラー共に $50\text{ mm}\phi$ の外径のものが使用されている。

【0041】加圧ローラーと熱ローラーとに、総圧にして110Kgの加重を加えた。

【0042】また、8は10,000センチボイズのシリコンオイルを 25 g/m^2 の割合で含浸させたポリエステル系の不織布であり、記録紙一枚当り0.05mmのスピードで元巻きロール9より押圧ローラー11を介して巻き取りロール10に掛け渡される。

【0043】上記の定着装置をNP-6060（キヤノン社製）に取り付けテストを行った。

【0044】未定着時のトナー像（ライン画像または文字画像）の平均高さ h_1 は $13\mu\text{m}$ であり、定着後のトナー像の平均高さ h_2 は $1.5\mu\text{m}$ であり、 $h_1/h_2=8.7$ であった。

【0045】更に、常温常湿下で15万枚の両面コピーの連続複写テストを行った。

【0046】このテストにおいて、定着及び両面コピー時のどちらも汚染のない良質な複写画像が得られた。

【0047】更に、種々の条件を変えて行った結果を合わせて表1に示す。

【0048】

【表1】

表1

	極小点(L)	結着樹脂の分子量分布				$h_1 - h_2$	定着時の汚れ	両面コピー時の汚れ
		低分子量側結着樹脂成分(A)の%	高分子量側結着樹脂成分(B)の%	(A):(B)の比	(L)の高さ/(A)のピーク高さ			
実施例1	50000	10500	850000	8.7:1.3	0.028	8.7	○	○
実施例2	230000	6000	1600000	13.6:1	0.007	7.4	○	○
実施例3	35000	18000	580000	7.5:2.5	0.082	3.5	○	○△
実施例4	76000	9000	1040000	11.5:1	0.012	7.6	○	○
実施例5	118000	14700	2240000	12.3:1	0.004	8.2	○	○
比較例1	63000	25000	430000	5.3:4.7	0.133	1.5	○△	×
比較例2	58000	4500	450000	15.4:1	0.065	10.7	×	×

○ : 画像汚れ発生せず
 ○△ : 画像汚れが若干ある
 × : 画像汚れが著しい

【0049】

【発明の効果】本発明の磁性トナーを用いると、定着時にオフセットや定着クリーニング部材からのオフセット物の再流出による画像汚れを生じず、更に、両面コピー時にも定着されたトナー像表面が滑性に富み、紙同士の摩擦性も減少し、複写画像に汚れを発生しにくくなる。 40

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用する加熱加圧定着装置の一例を示*

*す概略的な断面図である。

【符号の説明】

- 1 熱ローラー
- 5 加圧ローラー
- 8 クリーニングウェブ
- 12 記録紙
- 13 未定着のトナー像(高さ h_1)
- 14 定着トナー像(高さ h_2)

【図1】

